

06468299

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, AQUEOUS COMPOSITION, HEAT-SENSITIVE
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND HEAT- SENSITIVE PRESSURE-SENSITIVE SHEET

PUB. NO.: 2000-053874 [JP 2000053874 A]

PUBLISHED: February 22, 2000 (20000222)

INVENTOR(s): MIZUMOTO SEIJI
TAKAHASHI IKUO
NAKANISHI KAZUHIRO
BABA TSUNEO
IZUHARA KENJI

APPLICANT(s): DAICEL CHEM IND LTD

APPL. NO.: 11-092678 [JP 9992678]

FILED: March 31, 1999 (19990331)

PRIORITY: 10-086649 [JP 9886649], JP (Japan), March 31, 1998 (19980331)

INTL CLASS: C08L-101/16; C08K-005/12; C08K-005/42; C08K-005/521;
C09J-007/02; C09J-201/00

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide thermoplastic resin compositions capable of heat drying at high temperatures after coating which do not cause blocking even in long- term storage.

SOLUTION: In the thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and a solid plasticizer, a multi-ester compound obtained by reacting an alcohol having a cyclohexane or cyclohexene ring which has been substituted with one or more alkyl groups and/or alkylene groups whose total carbon number is three or more with a polybasic acid is used as the solid plasticizer. As the multi-ester compound, bis(cis-3,3,5-trimethylcyclo-hexyl) phthalate is preferred. This thermoplastic resin composition has high safety for human genital organs.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53874

(P2000-53874A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 5/12		C 0 8 K 5/12	
5/42		5/42	
5/521		5/521	
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-92878	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄道町1番地
(22) 出願日	平成11年3月31日 (1999.3.31)	(72) 発明者	水元 清治 兵庫県相生市赤坂1-6-12
(31) 優先権主張番号	特願平10-86649	(72) 発明者	高橋 郁夫 兵庫県神戸市西区中野2-7-4
(32) 優先日	平成10年3月31日 (1998.3.31)	(72) 発明者	中西 一弘 兵庫県姫路市飾東町塩崎488
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	馬場 恒夫 兵庫県播磨郡御津町中島886-5
		(74) 代理人	100065868 弁理士 角田 嘉宏 (外4名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、水性組成物、感熱性粘着剤及び感熱性粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 塗工後、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、長時間保存する場合にもブロッキングが生じない熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤とを含有する熱可塑性樹脂組成物に於いて、一若しくは複数のアルキル基及び／又はアルキレン基で置換され置換基の炭素数の合計が3以上の置換シクロヘキサン環又は置換シクロヘキセン環を有するアルコールと多塩基酸との反応によって得られる多エステル化合物を固体可塑剤として用いる。多エステル化合物として、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂組成物はヒトの生殖器官に對する安全性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、一若しくは複数のアルキル基及び／又はアルキレン基で置換され置換基の炭素数の合計が 3 以上の置換シクロヘキサノール又は置換シクロヘキセン環を有するアルコールと、多塩基酸との多エステル化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記置換シクロヘキサノールを有するアルコールが、一若しくは複数のアルキル基及び／又はアルキレン基で置換され置換基の炭素数の合計が 3 以上の置換シクロヘキサノールであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記置換シクロヘキサノールが、3、3、5-トリメチルシクロヘキサノールであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記 3、3、5-トリメチルシクロヘキサノールが、シス体、トランス体及びそれらの混合物から選択されるものであることを特徴とする請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 多エステル化合物が、トランス体とシス体との重量比（トランス体／シス体）が 0/100～40/60 のビス（3、3、5-トリメチルシクロヘキサノール）フタレートである請求項 3 又は 4 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、ノルボルナン環又はノルボルネン環を有するアルコールと、多塩基酸との多エステル化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 前記多エステル化合物の含有量が、前記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 30 重量部以上 160 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 粘着付与剤を更に含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤がラットに 1000mg/kg の用量で 7 日間連続経口投与したときにラットの精巣組織に対して組織学的な変化をもたらしえない多塩基酸多エステル化合物である請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物と、分散剤とを含有することを特徴とする水性組成物。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物を含有することを特徴とする感熱性粘着剤。

【請求項 12】 請求項 10 記載の水性組成物を基材の

少なくとも一方の面に塗工して乾燥させることにより感熱性粘着剤の層を形成したことを特徴とする感熱性粘着シート。

【請求項 13】 請求項 11 記載の感熱性粘着剤の層を基材の少なくとも一方の面に形成したことを特徴とする感熱性粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、所謂ディレイドタックラベルに使用される組成物、感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートに関し、更に詳しくは、常温では粘着性を有さず、加熱によって粘着性を発現する熱可塑性樹脂組成物、水性組成物、感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートに関するものである。

【0002】

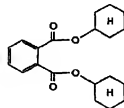
【従来の技術】従来より、瓶、ペットボトル等の容器にラベルを貼付する際には、ラベル基材上に粘着剤を塗工すると同時に容器に貼付されるグルーラベルや、ラベル基材上に粘着剤及び剥離紙を順次形成した粘着ラベル等が使用されている。

【0003】しかし、グルーラベルを使用する場合には、粘着剤の粘度の管理や粘着剤を塗工する機械の清掃等の手間を要するため、最近ではあまり好まれないのが実状である。また、剥離紙を形成した粘着ラベルを使用する場合、ラベルから剥がした大量の剥離紙がゴミとして発生するため、その処分に手間を要し、資源の節約の観点からも好ましくない。

【0004】このような問題を解決するものとして、ディレイドタックラベルと称されるものが知られている。ディレイドタックラベルは、常温では非粘着性であるが加熱によって粘着性を発現するディレイドタック層をラベル基材上に形成したものであり、剥離紙が不要で、しかも加熱するだけで容易に容器に貼付することができるという利点を有している。ディレイドタック層は、通常、ガラス転移温度が 0～80℃程度の熱可塑性樹脂に、固体可塑剤の粒子と必要に応じて粘着付与剤を散在させたものであり、加熱によって固体可塑剤を溶解し、これによって熱可塑性樹脂を可塑化して粘着性を発現させるものである。固体可塑剤の例は特開平 7-278521 号公報、特開平 7-1453352 号公報等に記載されており、例えば、北 1 に示すジシクロヘキシルフタレートがよく知られている。

【0005】

【化 1】



【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のようなディレイドタックラベルは、最近では感熱性粘着剤を含有するエマルジョンを基材の裏面に塗工することにより製造されることが多いため、乾燥のための加熱工程を経て製造されることが多い。その場合の加熱温度は、塗工段階でジシクロヘキシルフタレートが溶融して粘着性が発現してしまわないように、45℃以下の低温であることが必要とされている。しかし、このような低温の加熱では加熱乾燥工程に時間を要するため、ディレイドタックラベルの生産性が低下してしまうという問題点がある。また、ディレイドタックラベルでは上述のように剥離紙を使用していないため、重ねたまま例えば夏場の高温下で長期間保存すると、ジシクロヘキシルフタレートによる熱可塑性樹脂の可塑性が徐々に起こり、ラベル同士が互いに付着する所謂ブロッキングが起こってしまう。従って、このようなブロッキングを防止するために、保冷設備が必要となるという問題点がある。

【0007】そこで、本発明の目的は、塗工後、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、しかも、長期間保存する場合にもブロッキングが生じない熱可塑性樹脂組成物、該組成物を水に分散させた水性組成物、上記組成物を用いた感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と、固体可塑剤とを含有している。固体可塑剤は加熱されると溶融して熱可塑性樹脂を可塑性化させ、粘着性を発現させるものである。本発明は、一若しくは複数のアルキル基及び/又はアルキレン基で置換され置換基の炭素数の合計が3以上の置換シクロヘキサン環又は置換シクロヘキセン環を有するアルコールと、多塩基酸との多エステル化合物を固体可塑剤として使用すれば、熱可塑性樹脂の可塑性が起こり始める温度を高めることができ、しかもラベルの貼付を行う温度では十分に粘着性を発現することに基いて為されたものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と、固体可塑剤としての多エステル化合物とを含有している。本発明に於いて使用される熱可塑性樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単独又は共重合体、スチレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンアクリロニトリル(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン(メタ)アクリル酸エステル(メタ)

アクリル酸共重合体、スチレンアクリロニトリル(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン酢酸ビニル(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ビニルピロリドン(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンブタジエン(メタ)アクリル酸共重合体などの(メタ)アクリル酸又はそのエステルを単量体として含むアクリル系重合体；酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体などの酢酸ビニルを単量体として含む酢酸ビニル系重合体；スチレンブタジエン共重合体、イソプレン樹脂、イソプレンイソブレン共重合体、ブタジエン樹脂、スチレンイソブレン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体などの合成ゴム；天然ゴム、エチレン塩化ビニル共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、ビニルピロリドンスチレン共重合体、塩素化プロピレン樹脂、ウレタン樹脂、エチルセルロースなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0010】好ましい熱可塑性樹脂には、アクリル系重合体(例えば、(メタ)アクリル酸エステルを単量体として含むアクリル系重合体)、酢酸ビニル系重合体、合成ゴム、天然ゴムなどが含まれる。前記アクリル系重合体の中でも、特に、アクリル酸エステルメタアクリル酸エステル共重合体(例えば、アクリル酸C2-20アルキルエステルメタアクリル酸C1-4アルキルエステル共重合体)、アクリル酸エステルメタアクリル酸エステル(メタ)アクリル酸共重合体(例えば、アクリル酸C2-20アルキルエステルメタアクリル酸C1-4アルキルエステル(メタ)アクリル酸共重合体)、アクリル酸エステルスチレン(メタ)アクリル酸共重合体(例えば、アクリル酸C2-20アルキルエステルスチレン(メタ)アクリル酸共重合体)等のアクリル酸エステル(例えば、アクリル酸C2-20アルキルエステル)とメタアクリル酸エステル(例えば、メタアクリル酸C1-4アルキルエステル)又はスチレンとをモノマーとして含むアクリル酸共重合体などが好ましい。

【0011】熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)は、被着物の種類等を考慮し、粘着シートとした場合の接着性及び耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、通常、-10〜70℃程度である。前記ガラス転移温度が-10℃未満の場合には耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高すぎると、接着性が低下しやすくなる。

【0012】本発明では、固体可塑剤として、多エステル化合物が使用される。この多エステル化合物を構成するアルコールは、置換シクロヘキサン環又は置換シクロヘキセン環を有するアルコールであって、そのシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環の水素が一若しくは複数のアルキル基及び/又はアルキレン基で置換され、その

置換基の炭素数の合計が3以上のアルコールである。

【0013】前記アルコールにおいて、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環の置換基であるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などが挙げられる。好ましいアルキル基には、メチル、イソプロピル、t-ブチル基などの炭素数1~6（特に、炭素数1~4）程度のアルキル基が含まれる。

【0014】多エステル化合物を構成するアルコールとしては、化2から化4に化合物(I)~(VII)として示す一若しくは複数のアルキル基で置換された置換シクロヘキサン環を有する置換シクロヘキサノール、化5に化合物(VIII)~(X)として示す一若しくは複数のアルキル基で置換された置換シクロヘキセン環を有する置換シクロヘキサノール、化6に示すカルボニル基を有する置換シクロヘキサノール（化合物(XI)、(XII)）又は置換シクロヘキサノール（化合物(XIII)）、化7に示すアルキレン基で置換された置換シクロヘキサン環を有する置換シクロヘキサノール（化合物(XIV)、(XV)）、化8に示すノルボルナン環を有するアルコール（化合物(XVI)、(XVII)）又はノルボルナン環を有するアルコール（化合物(XVIII)、(XIX)）、化9に示すアダマンタン等の多環を形成した置換シクロヘキサノール（化合物(XX)、(XXI)）等を挙げることができる。なお、化7に示す化合物(XIV)及び(XV)は、ノルボルナン環を有するアルコールとして分類することもできる。

【0015】

【化2】



(I)

【0016】

【化3】



(II)



(III)



(IV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)



(XIX)

【0017】

【化4】



(V)



(VI)



(VII)

【0018】

【化5】



(VIII)



(IX)



(X)

【0019】

【化6】



(XI)



(XII)



(XIII)

【0020】

【化7】



(XIV)



(XV)

【0021】

【化8】

【0022】

【化9】



(XX)



(XXI)

【0023】これらのアルコールのうち、上記置換シクロヘキサノール、即ち、一若しくは複数のアルキル基及び／又はアルキレン基で置換され置換基の炭素数の合計が3以上の置換シクロヘキサノールが好ましく、中でも化2に化合物(1)として示す3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールが粘着性の発現温度及び耐ブロッキング性の観点から好ましい。

【0024】化8に示すノルボルナン環又はノルボルナン環を有する化合物(XVI)、(XVII)、(XVIII)及び(XIX)のアルコールは、シクロヘキサン環の置換基の炭素数の合計は3以下ではあるが、ノルボルナン環又はノルボルナン環を形成することにより、単にアルキル基等の置換基を有しているものより融点が高くなるので、これらのアルコールによって構成される多エステル化合物も、本発明に於ける固体可塑剤として使用することができる。

【0025】本発明では、多エステル化合物を構成するための酸として、多塩基酸が用いられる。前記多塩基酸には、多価カルボン酸、多価スホン酸、多価ホスホン酸などが含まれる。多価カルボン酸としては、化10、化11で表される酸無水物(無水フタル酸、無水ピロメリット酸、シクロヘキセン-4, 5-ジカルボン酸、トリメリット酸)や、化12で表される多価カルボン酸(テラフタル酸、イソフタル酸)などが例示できる。上記式中、ベンゼン環には、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル基などのアルキル基(例えば、C1-4アルキル基)：フェニル基、ナフチル基などのアリール基：フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子などの置換基が置換していてもよい。

【0026】

【化10】



【0027】

【化11】



【0028】

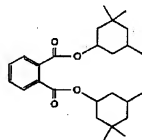
【化12】



【0029】上記化2から化9に示すアルコールと化10から化12に示す多塩基酸との組み合わせにより得られる多エステル化合物のうち、可塑化が起こり始める温度及び加熱時の粘着性の性能の観点から、化2の3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールと化10の無水フタル酸とのエステルである、化13に示したビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートが特に好ましい。

【0030】

【化13】



【0031】なお、上記3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールには、ヒドロキシル基と5位のメチル基との立体的な位置関係により、シス体とトランス体の2つの幾何異性体が存在するが、本発明では、何れの異性体から得られる多エステル化合物も用いることができる。また、これらの異性体の混合物から得られる多エステル化合物も使用することができる。

【0032】置換シクロヘキサン環又は置換シクロヘキセン環を有するアルコールと多塩基酸とにより構成される多エステルを得るためのエステル化反応を行う方法は特に限定されるものではなく、従来より公知の方法によって行うことができる。例えば、上記アルコールと多塩基酸とをプロトン酸触媒の存在下、トルエン溶液中で所定の温度で反応させ、生成する水を除去することにより、目的とする多エステル化合物を得ることができる。

【0033】これらの多エステル化合物の中で、融点が70℃以上160℃以下の多エステル化合物が好ましい。多エステル化合物の融点が70℃より低いと耐ブロッキング性が劣り、160℃を超えると溶融するのに時間がかかり、生産性が低下したり、基材が変質したりす

る虞がある。

【0034】本発明では、多エステル化合物としてビス(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを選択して使用することができる。このビス(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートとして、例えば、ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート、及びこれらの混合物の何れを使用してもよい。固体可塑剤としてビス(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを用いる場合の上記トランス体とシス体の比率〔トランス体/シス体(重量比)〕は、可塑化開始温度等の点から、好ましくは0/100~40/60、さらに好ましくは0/100~15/85、特に好ましくは0/100~5/95程度であり、とりわけビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを単独で用いるのが好ましい。

【0035】また、前記多エステル化合物として、ビス(1-アダマンチル)イソフタレート(融点141℃)、ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタレート(融点88℃)などのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を有しているもよいビス(1-アダマンチル)イソフタレート類；ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)テレフタレート(融点176℃)などのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を1以上有するビス(1-アダマンチル)テレフタレート類；ビス(1-アダマンチル)フタレート、ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)フタレートなどのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を有しているもよいビス(1-アダマンチル)フタレート類なども好ましい。

【0036】固体可塑剤としての多エステル化合物の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して30重量部以上100重量部以下であり、100重量部以上100重量部以下が好ましい。さらに好ましくは150重量部以上900重量部以下、特に200重量部以上800重量部程度である。多エステル化合物の含有量が30重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また、1000重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物では、固体可塑剤として、ラットに1000mg/kgの用量で7日間連続経口投与したときラットの精巣組織に対して組織学的な変化をもたらさない多塩基多エステル化合物を用いる。

【0038】前記組織学的な変化とは、例えば、両側性、片側性、限局性又は広範囲の精縮管又は精細胞の変性、萎縮をいう。このような組織学的な変化の有無は、被検物質を投与したラットの精巣を固定、パラフィン包

埋後、薄片とし、H-E染色して得られた標本を顕微鏡で観察することにより判定できる。

【0039】特に好ましい固体可塑剤には、ラットに2000mg/kgの用量で7日間連続経口投与したとき、ラットの体重変化、精巣重量変化、精巣上体重量変化、又は肝臓重量変化が、無投与の対照に対し有意差を示さない多塩基多エステル化合物が含まれる。

【0040】多塩基多エステル化合物としては、上記特性を有する化合物であればよく、例えば、前記例示の多エステル化合物が挙げられる。好ましい多塩基多エステル化合物には、フタル酸ジエステルなどが含まれる。上記特性を有する代表的な多塩基多エステル化合物として、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートなどが挙げられる。

【0041】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記のように固体可塑剤として動物の精巣に対する安全性の極めて高い化合物を含む。そのため、これを用いた悪影響性粘着剤や悪影響性粘着シートは、ヒトに対する安全性、より具体的にはヒトの雄性生殖器官に対する安全性の点で著しく優れる。

【0042】本発明では、固体可塑剤としての多エステル化合物を2種以上併用してもよい。また、必要に応じて他の固体可塑剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。併用し得る他の固体可塑剤としては、例えば、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジイソヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジヒドロピエチル、フタル酸ジナフチル等のフタル酸エステル類、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジシクロヘキシル等のイソフタル酸エステル類、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジシクロヘキシル等のテレフタル酸エステル類、安息香酸スクロール、二安息香酸エチレンジグリコール、三安息香酸トリメチロールエタン、三安息香酸グリセリド、四安息香酸ペンタエリスロリット、八酢酸スクロール、クエン酸トリシクロヘキシル、N-シクロヘキシル-p-トールエンスルホンアミド、アルキル化及びアリール化燐酸、尿素誘導体、塩化パラフィン等が挙げられる。

【0043】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて粘着付与剤を更に含有してもよい。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン誘導体(ロジン、重合ロジン、水添)ロジン及びそれらのグリセリン、ペンタエリスリトール等とのエステル、樹脂酸(ダイマー等)、キシレン樹脂等の樹脂類を挙げることができる。これらの粘着付与剤は、2種以上併用してもよい。

【0044】粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と多エステルとの組合せに依

じて適宜決められ、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10 重量部以上 600 重量部以下であり、20 重量部以上 500 重量部以下が好ましい。

【0045】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、製膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。

【0046】前記製膜助剤としては、例えば、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ベンジレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレート、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、ベンジルアルコール、トルエン、アセトン、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。これらの製膜助剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0047】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、分散剤を用いて水に分散させた水性組成物とすることもできる。用い得る分散剤は特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができる。カルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のもの等を挙げることができる。

【0048】水への分散の方法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物の各成分を予め混合した後水に分散させる方法と、熱可塑性樹脂エマルジョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれらのエマルジョンを混合する方法とを水に分散させておき、この分散液に熱可塑性樹脂エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を分散させる方法、固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。

【0049】なお、熱可塑性樹脂エマルジョンは、乳化

重合により調整してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調整してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合した重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂エマルジョンを調整することができる。

【0050】水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、0.5 μm 以上 20 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上 15 μm 以下が更に好ましい。平均粒子径が0.5 μm より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉砕に時間を要して生産性が低下する虞がある。平均粒子径が20 μm を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下する虞がある。

【0051】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、感熱性粘着剤として使用することができ、基材の少なくとも一方の面に感熱性粘着剤の層を形成することにより、感熱性粘着シートが得られる。感熱性粘着剤の層は、感熱性粘着剤を有機溶剤に溶解させて塗工するか、加熱熔融して塗工することにより形成することができる。また、熱可塑性樹脂組成物及び分散剤により調整された水性組成物は、これを基材の少なくとも一方の面に塗工して乾燥させることにより、感熱性粘着シートとすることができる。塗工方法としては、例えばロールコート、エヤナイフコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、コンマコート、グラビアコート、シルクスクリーンコート等を用いた方法を挙げることができる。

【0052】本発明の感熱性粘着剤の層を形成する基材としては、紙、塗工紙、プラスチックフィルム、木材、布、不織布、金属等を挙げることができる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート等）、ポリカーボネート、ポリアミド（ポリアミド6、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12等）、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステル等が挙げられ、更にこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。

【0053】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に

説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】【ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート】の製造 攪拌翼付2 Lガラス製3口フラスコに、シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール313 g（2.2 mol）、無水フタル酸148 g（1.0 mol）、トルエン1200 ml（溶媒）を仕込み、p-トルエンсульホン酸14 g（0.073 mol）の触媒存在下、還流下で反応させた。反応進行に伴い水が生成するので、これを系外に留出させた。反応は窒素雰囲気下で行った。6時間で所定量の生成水が留出したので反応を終了した。反応液を水抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮した。濃縮後にメタノールを600 ml添加し、晶析した。得られた結晶を濾過、洗浄、乾燥して、目的のビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点93℃）を350 g得た。収率は84%であった。

【0055】【ビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート】の製造 攪拌翼付2 Lガラス製3口フラスコに、トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール313 g（2.2 mol）、無水フタル酸148 g（1.0 mol）、トルエン1200 ml（溶媒）を仕込み、p-トルエンсульホン酸14 g（0.073 mol）の触媒存在下、還流下で反応させた。反応進行に伴い水が生成するので、系外に留出させた。反応は窒素雰囲気下で行った。6時間で所定量の生成水が留出したので反応を終了した。反応液を水抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮した。濃縮後にメタノールを400 ml添加し、晶析した。得られた結晶を濾過、洗浄、乾燥して、目的のビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点57℃）を326 g得た。収率は79%であった。

【0056】ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレート（融点133℃）、ビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレート（融点103℃）、ビス（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）イソフタレート（融点88℃）、ビス（1-アダマンチル）イソフタレート（融点141℃）、ビス（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）テレフタレート（融点176℃）等の他の多エステルについても、上記の方法に準じて製造した。

【0057】（実施例1）

【固体可塑性水分散液の調製】固体可塑性として、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点93℃）100重量部、分散剤としてアニオン界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μmになるまで粉砕することによ

り、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート的水分散液を得た。なお、固体可塑性の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株）堀場製作所製LA-500）により測定し、メジアン径で記載した。

【感熱性粘着剤の調製】上記で調製したビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート的水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 28℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑性【ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート】100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17重量部であった。

【感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製】上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m²のシアート紙の原紙面（裏面）及び厚さ2.5 mmのコロパ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」という。）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25 mm、長さ125 mmに切断し、20℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass白緑線）上に置き、ゴムロールで2 kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0058】（実施例2）

【感熱性粘着剤の調製】実施例1で調製したビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート的水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体（ガラス転移温度 T_g : 20℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度54重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑性【ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート】100重量部に対して熱可塑性樹脂（スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体）40重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26重量部であった。

【感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製】上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m²のシアート紙の原紙面（裏面）及び厚さ2.5 mmのコロパ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25 mm、長

さ12.5mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass白線縁）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0059】（実施例3）

〔固体可塑剤水分散液の調製〕固体可塑剤として、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレート（融点133℃）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.6μmになるまで粉砕することにより、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレートの水分散液を得た。

〔感熱性粘着剤の調製〕上記で調製したビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度T_g:30℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステル系の水分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）テレフタレート〕100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（ロジンエステル）26重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面（裏面）及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ12.5mmに切断し、170℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass白線縁）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0060】（実施例4）

〔固体可塑剤水分散液の調製〕固体可塑剤として、ジメンチルフタレート（融点134℃）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.5μmになるまで粉砕することにより、ジメンチルフタレートの水分散液を得た。

〔感熱性粘着剤の調製〕上記で調製したジメンチルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度T_g:30℃）

の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステルの水分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジメンチルフタレート）100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（ロジンエステル）26重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面（裏面）及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ12.5mmに切断し、170℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass白線縁）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0061】（実施例5）

〔固体可塑剤水分散液の調製〕固体可塑剤として、ジボルニルフタレート（融点136℃）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8μmになるまで粉砕することにより、ジボルニルフタレートの水分散液を得た。

〔感熱性粘着剤の調製〕上記で調製したジボルニルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度T_g:30℃）の水系エマルジョンおよび酢酸ビニル系共重合体（酢酸ビニル-エチレン共重合体、ガラス転移温度T_g:7℃）、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂系の水分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジボルニルフタレート）100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）14.4重量部、熱可塑性樹脂（酢酸ビニル系共重合体）3.6重量部、粘着付与剤（テルペンフェノール樹脂）26重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面（裏面）及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ12.5mmに切断し、170℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass白線

磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0062】(実施例6)

(固体可塑剤水分散液の調製) 固体可塑剤として、ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)フタレート(融点116℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.6μmになるまで粉砕することにより、ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製) 上記で調製したビス(4-tertブチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固相分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)フタレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂)26重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製) 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、140℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白緑磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0063】(実施例7)

(固体可塑剤水分散液の調製) 固体可塑剤として、ビス(トランス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレート(融点103℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.5μmになるまで粉砕することにより、ビス(トランス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製) 上記で調製したビス(トランス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体(ガラス転移温度 T_g :20℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素

添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固相分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(トランス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体)40重量部、粘着付与剤(水素添加テルペン樹脂)26重量部であった。
(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製) 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、140℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白緑磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0064】(実施例8)

(固体可塑剤水分散液の調製) 固体可塑剤として、ビス(3,5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタルレート(融点88℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8μmになるまで粉砕することにより、ビス(3,5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタルレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製) 上記で調製したビス(3,5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタルレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :28℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固相分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(3,5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタルレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)27重量部、粘着付与剤(テルペンフェノール樹脂)27重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製) 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白緑

磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0065】(実施例9)

【固体可塑剤水分散液の調製】固体可塑剤として、ビス(1-アダマンチル)イソフタルレート(融点141℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8μmになるまで粉砕することにより、ビス(1-アダマンチル)イソフタルレートの水分散液を得た。

【感熱性粘着剤の調製】上記で調製したビス(1-アダマンチル)イソフタルレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液、製膜助剤としての2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤【ビス(1-アダマンチル)イソフタルレート】100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)14重量部、粘着付与剤(テルペンフェノール樹脂)28重量部、製膜助剤4重量部であった。

【感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製】上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、180℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0066】(実施例10)

【固体可塑剤水分散液の調製】固体可塑剤として、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート(融点93℃)95重量部、ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート(融点57℃)5重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8μmになるまで粉砕することにより、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートとビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液を得た。

【感熱性粘着剤の調製】上記で調製したビス(シス-

3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートとビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤としてのビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート95重量部、ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート5重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)14重量部、粘着付与剤(テルペンフェノール樹脂)28重量部であった。

【感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製】上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アートの原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0067】(実施例11)

【固体可塑剤水分散液の調製】固体可塑剤として、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート(融点93℃)50重量部、ジシクロヘキシルテレフタレート(融点89℃)50重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.5μmになるまで粉砕することにより、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートとジシクロヘキシルテレフタレートの水分散液を得た。

【感熱性粘着剤の調製】上記で調製したビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートとジシクロヘキシルテレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度54重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤としてのビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート50重量部、ジシクロヘキシルテレフタレート50重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)27重量部、粘着付与剤(水素添加テルペ

ン樹脂) 27重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕
上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、50℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0068】(実施例12)

〔固体可塑剤水分散液の調製〕固体可塑剤として、ビス(3,5-ジメチル-1-アダムチル)テレフタルレート(融点176℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8μmになるまで粉砕することにより、ビス(3,5-ジメチル-1-アダムチル)テレフタルレートの水分散液を得た。

〔感熱性粘着剤の調製〕上記で調製したビス(3,5-ジメチル-1-アダムチル)テレフタルレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度T_g:28℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(3,5-ジメチル-1-アダムチル)テレフタルレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)27重量部、粘着付与剤(テルペンフェノール樹脂)27重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の調製〕
上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0069】(比較例1)

〔固体可塑剤水分散液の調製〕固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート(融点65℃)100重量部、

分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部、水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2μmになるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液を得た。

〔感熱性粘着剤の調製〕上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度T_g:28℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)26重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂)17重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕
上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ25μmのコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0070】(比較例2)

〔感熱性粘着剤の調製〕比較例1で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体(ガラス転移温度T_g:20℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体)40重量部、粘着付与剤(水素添加テルペン樹脂)26重量部であった。

〔感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製〕
上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白線磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復

することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0071】(比較例3) 比較例1で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステル系の水分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(ロジンエステル)26重量部であった。

【感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製】
上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面(表面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコート器を用いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass白緑線)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

【0072】(性能試験)

【接着強度】接着強度用試験片を作製後、23℃、50%RHの雰囲気下で1日放置した後、引張り試験機(オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T)を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力を測定した。その結果を表1に示した。

【0073】【耐ブロッキング性】片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面(表面)と感熱性粘着剤を塗工した面(裏面)とが接するように重ね、500g/cm²の荷重をかけて55℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表1に示した。

【0074】

- 5: 剥離抵抗なく剥離した
- 4: 剥離時に若干音を発しながら剥離した
- 3: 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した
- 2: 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った
- 1: ブロッキングにより紙が破れた。

【0075】

【表1】

	接着強度(g/25mm)	耐ブロッキング性
実施例1	1150	5
実施例2	1350	4
実施例3	1000	5
実施例4	1080	5
実施例5	1100	5
実施例6	1130	5
実施例7	1300	5
実施例8	1150	5
実施例9	980	5
実施例10	1250	4
実施例11	1180	4
実施例12	990	5
比較例1	750	1
比較例2	950	1
比較例3	530	1

【0076】表1の結果から、実施例1~12の感熱性粘着シートは、比較例1~3のシートに比較して、接着強度及び耐ブロッキング性に優れていることが分かる。

【0077】(実施例13) ラット[F344/N(SPF)、オス、実験時年齢: 42日齢、日本エスエルシー(株)]を用いて、4種のフタル酸エステルの精製に対する影響を、以下のようにして検索した。

【0078】なお、各条件につき1群10匹のラットを供試した(n=10)。投与前およそ16時間絶食させ、投与は午前中に行った。また、給餌は、CRF-1(オリエンタル酵母工業(株)製)を、投与後およそ6時間行なった。給水は、姫路市水道水を自由に摂取させた。

【0079】(実験1) ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルジシクロヘキシル)フタレート(以下、「TMCOLP」と略称する)の2gに8mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬(株)製、ロット998521)を加え、100℃で約30分間加熱して溶解させ、200mg/mlのTMCOLP溶液を調製した。同様、ジシクロヘキシルフタレート(以下、「DCHP」と略称する)(和光純薬工業(株)製)を用いて、200mg/mlのDCHP溶液を調製した。

【0080】また、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート(以下、「DOP」と略称する)(アルドリッチケミカルインダストリー社製)の2gに7.96mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬(株)製、ロット998521)を加え、ボルテックスで混合して、200mg/mlのDOP溶液を調製した。さらに、ジブチルフタレート(以下、「DBP」と略称する)(和光純薬工業(株)製)の2gに8.09mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬(株)製、ロット998521)を加え、ボルテックスで混合して、200mg/mlのDBP溶液を調製した。

【0081】これらのフタル酸エステル溶液は、投与日

に調整して、投与直前まで 37℃ に保温した。

【0082】上記で得られた各溶液を用いて、TMCOL-P、DCHP、DOP 及び DBP を 1000mg/kg (5ml/kg) の用量で、ラットに 7 日間連続投与（経口投与）を行った。フタル酸エステルを投与する代わりにオリーブオイルを投与したものをコントロールとした。

【0083】7 日間連続投与の間、毎日体重測定すると共に、最終日の翌日（8 日目）に、断頭脱血の後、精巢、精巣上体を摘出して湿重量を測定した。また、摘出した精巣を、Bouin 固定液（飽和ピクリン酸 15、ホルマリン 3、氷酢酸 1）に、48 時間固定後、70% エチルアルコールで 2 回洗浄し、パラフィン包埋後、薄片とし、H-E 染色して H-E 染色標本を作製し、組織学的検索を行った。

【0084】その結果、TMCOL-P、DOP 及び DBP 群の体重変動値は、コントロール群に比較して有意な変化は認められなかったが、DCHP 群は、投与 4 日目 ($p < 0.05$)、6 日目 ($p < 0.01$)、7 日目 ($p < 0.05$) 及び 8 日目 ($p < 0.05$) に、コントロール群に比較して 92~94% の有意な体重減少が認められた。また、精巣重量については、TMCOL-P、DCHP 及び DOP の場合、コントロール群に比較して有意な重量減少は認められなかったが、DBP 群は、コントロール群に比較して、有意な重量減少 (49%、 $P < 0.001$) が認められた。しかし、精巣上体に関しては、何れの投与群についてもコントロール群に比較して有意な重量変化は認められなかった。

【0085】一方、精巣組織の病理検索については、TMCOL-P 投与群の全例は、コントロール群に比較して精巣組織の変化は認められなかった。しかし、DCHP 及び DBP 群では、両側性及び片側性の精細管の変性及び萎縮がそれぞれ 4 例及び 5 例に認められた。DBP 群では、精巣組織は重篤な変化を示し、両側性及び片側性の精細管の萎縮が全例に認められた。萎縮した精細管が標本上で数本程度のもの (+)、広範囲であるがびまん性には至らないもの (++)、びまん性の変化を示したものの (+++) について、それぞれ 1 点、2 点及び 3 点の評点を付して、精巣に対する影響の度合いを評価したところ、コントロール、TMCOL-P、DCHP、DOP 及び DBP 群の各スコアは、それぞれ、0 点、0 点、5 点、10 点及び 26 点となった。

【0086】（実験 2）TMCOL-P の 3g に 12ml の局方オリーブオイル（ヨシダ製薬（株）製、ロット 998521）を加え、100℃ で約 30 分間加熱して溶解させ、200mg/ml の TMCOL-P 溶液を調製した。同様に、DCHP（和光純薬工業（株）製）を用いて、200mg/ml の DCHP 溶液を調製した。

【0087】また、DOP（アルドリッチケミカルイン

ダストリー社製）の 3g に 11.94ml の局方オリーブオイル（ヨシダ製薬、ロット 998521）を加え、ボルテックスで混合して、200mg/ml の DOP 溶液を調製した。さらに、DBP（和光純薬工業（株）製）の 3g に 12.14ml の局方オリーブオイル（ヨシダ製薬、ロット 998521）を加え、ボルテックスで混合して、200mg/ml の DBP 溶液を調製した。

【0088】これらのフタル酸エステル溶液は、投与日に調整して、投与直前まで 37℃ に保温した。

【0089】上記で得られた各溶液を用いて、TMCOL-P、DCHP、DOP 及び DBP を 2000mg/kg (10ml/kg) の用量で、ラットに 7 日間連続投与（経口投与）を行った。フタル酸エステルを投与する代わりにオリーブオイルを投与したものをコントロールとした。

【0090】7 日間連続投与の間、毎日体重測定すると共に、最終日の翌日（8 日目）に、断頭脱血の後、精巣、精巣上体及び肝臓を摘出して湿重量を測定した。

【0091】その結果、TMCOL-P の体重変動値は、コントロール群に比較して有意な体重減少は認められなかったが、DCHP、DOP 及び DBP 群は、コントロール群に比較して有意な体重減少が認められた。DOP 及び DBP 群における有意な体重減少は、投与 5 日目（それぞれ $p < 0.05$ 及び $p < 0.01$ ）から認められ、実験最終日（8 日目）まで緩やかに減少を続けた。実験最終日の DOP 及び DBP 群の体重変化は、コントロール群を 100% とすると、それぞれ 85% ($p < 0.01$) 及び 83% ($p < 0.01$) であった。DCHP 群では、投与 5 日目に 1 例の死亡が認められ、全身状態も立毛、被毛の褐変化、うすくまり、衰弱などが認められたため、投与を中止した。しかし、6 日目及び 7 日目にそれぞれ 2 例及び 1 例が死亡した。DCHP 群の体重減少は、投与 6 日目に最小値 (75%、 $P < 0.01$) まで減少したが、その後回復傾向を示した。

【0092】また、精巣重量については、TMCOL-P (86%、有意差なし) を除く、DCHP、DOP 及び DBP 群の全てに精巣重量の有意な減少が認められ、その減少の程度は、それぞれコントロール群の重量の 46% ($p < 0.01$)、56% ($p < 0.01$) 及び 38% ($p < 0.01$) であった。さらに、精巣上体についても、精巣重量と同様に、TMCOL-P (81%、有意差なし) を除く、DCHP、DOP 及び DBP 群の全てに有意な重量減少が認められ、その減少の度合いは、それぞれコントロール群の重量の 58% ($p < 0.05$)、71% ($p < 0.05$) 及び 56% ($p < 0.01$) であった。また、肝臓重量については、TMCOL-P (111%、有意差なし) を除く、DCHP、DOP 及び DBP 群の全てに肝臓重量の有意な増加が認められ、その増加の程度は、それぞれコントロール

群の重量の13.1% ($p < 0.001$)、17.5% ($p < 0.001$)及び14.6% ($p < 0.001$)であった。

【0093】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、置換シクロヘキサン環又は置換シクロヘセン環を有するアルキル多塩基酸との多エステル化合物を固体可塑剤として含有しているので、粘着性を発現する温度が高く、し

かもラベルの貼付温度で溶融して容易に熱可塑性樹脂が可塑化される。従って、これを用いて得られる感熱性粘着シートは長期間保存してもブロッキングが生じない。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を水性組成物として基材に塗工して感熱性粘着シートを製造する場合、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、該シートの生産性を向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C09J 201/00

識別記号

F I
C09J 201/00

7-コード' (参考)

(72) 発明者 出原 賢治
兵庫県姫路市余部区上余部500